

**\* NOTICES \***

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

## **PATENT ABSTRACTS OF JAPAN**

(11)Publication 2000-272045  
number :

(43)Date of 03.10.2000  
publication of  
application :

---

(51)Int.Cl. B32B 15/06

B05D 7/24

B32B 15/08

B32B 25/04

B32B 31/00

C09J183/07

C09J183/08

---

(21)Application 11-085801  
number :

(22)Date of 29.03.1999  
filing :

(71)Applicant : NOK CORP

(72)Inventor : FUKAZAWA KIYOBUMI

---

### **(54) PERFLUOROELASTOMER LAMINATED METAL AND ITS MANUFACTURE**

**(57)Abstract:**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To improve interlayer adhesive properties by laminating a perfluoroelastomer layer through a vulcanized adhesive layer or a fluororubber layer.

**SOLUTION:** As a metal for laminating a perfluoroelastomer, a mild steel, a stainless steel, aluminum, an aluminum die cast or the like is used, and its shapes are decided according to sorts of products. The metal is coated with a vulcanized adhesive containing a silane coupling agent as a main component, and dried at the ambient temperature. Generally, the metal is air-dried, and preferably baked at about 120 to 200°C for about 5 to 10 min. As the agent, a vulcanized adhesive is used. Baking is preferred. In addition to a  $\gamma$ -aminopropyltrialkoxysilane or a vinyltrialkoxysilane, it is effectively operated as a condensation catalyst. As an organic metal compound for performing a curing accelerating effect, an organic aluminum compound, an organic titanium compound or an organic zirconium compound may be added for use.

## DETAILED DESCRIPTION

---

### [Detailed Description of the Invention]

[0001]

[The technical field to which invention belongs] this invention relates to a perfluoro elastomer laminated metal and its manufacturing method. Furthermore, it is related with the perfluoro elastomer laminated metal which made layer indirect arrival nature improve, and its manufacturing method in detail.

[0002]

[Description of the Prior Art] Although the fluororubber is conventionally used as a molding material of the various seal parts used under hot environments, the seal parts which can be further equal to the use under hot environments have come to require by highly efficient-ization of an automobile engine etc. Moreover, although the fluororubber is excellent in thermal resistance or oil resistance, since it is inferior to the resistance over organic solvents, such as ether and ketones, the application on the parts for carrying out the seal of them is barred, and it is not further applicable to the roll for alkali and organic-solvent washing processes, the roll for a copy machine and printers, etc.

[0003] Although a perfluoro elastomer has come to use instead of it in order to compensate the fault of such a fluororubber, the actual condition is that there is this [ no ] in them \*\*\*\*\* since the adhesion technique is not established by the parts compounded with metals, such as oil seal and a roll, although many itself to the O ring which forms seal parts are used. Moreover, a thing called the vulcanization adhesives for perfluoro elastomers is not marketed, either.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] The purpose of this invention is to offer the perfluoro elastomer laminated metal which made layer indirect arrival nature improve.

[0005]

[Means for Solving the Problem] The purpose of such this invention is attained by the perfluoro elastomer laminated metal to which the laminating of the perfluoro elastomer layer was carried out through the vulcanization adhesives layer and fluororubber layer which make a principal component the silane coupling agent made to form one by one on a metal.

[0006]

[Embodiments of the Invention] If mild steel, a stainless steel, aluminum, an aluminum dies casting, etc. are used, and the configuration is various, for example, is in a roll etc. according to the modality of product as a metal with which the laminating of the perfluoro elastomer is carried out, it is a rod-like structure.

[0007] the vulcanization adhesives which make a silane coupling agent a principal component first on these metals - the bottom of an application and a room temperature -- xeransis -- air-dry generally -- having -- desirable -- further -- about 120-200 degrees C -- an about 5 - 10 minutes about room -- a baking finish is carried out Although it can also be used by using the vulcanization adhesives of marketing which makes an amino silane and a vinyl silane a principal component, loading company product \*\*\*\*\* AP-133 [ for example, ], Y 4310 and 607, etc. as a silane coupling agent, what makes gamma-methacryloxypropyl trimethoxy silane a principal component preferably is used.

[0008] It is desirable to be used, after a baking finish is carried out, when the vulcanization adhesives which make an amino silane and a vinyl silane a principal component are used, and it is also desirable to add and use the organometallic compound which in addition to gamma-aminopropyl trialkoxysilane and vinyl trialkoxysilane acts effectively and demonstrates a hardening facilitatory effect as these condensation catalysts, for example, an organoaluminium compound, an organic titanium compound, an organic zirconium compound, etc. Furthermore, gamma-methacryloxypropyl trimethoxy silane is also used, combining an amino silane and a vinyl silane suitably.

[0009] the fluororubber constituent which is not vulcanized in the vulcanization adhesives top formed from these -- generally the fluororubber constituent in which peroxide vulcanization is possible is joined As such a fluororubber, the commercial elegance GF, GLT, and GFLT, for example, the Du Pont product Vitons, Daikin Industries product \*\*\*\*\* G801 and G901, etc. are used. The organic peroxide as a vulcanizing agent is begun in these fluororubbers, various required compounding agents are blended with them, and it is used for them. Moreover, the fluororubber constituent which consists of each of these components can be used also as a solution melted in the methyl ethyl ketone of an amount, the methyl isobutyl ketone, etc. about two to 5 times by the weight to it. A non-vulcanized fluororubber constituent layer is used in an amount in which an about 10 micrometers - 30mm fluororubber layer is made to form.

[0010] On a non-vulcanized fluororubber constituent, a non-vulcanized perfluoro elastomer constituent is joined

further. As a perfluoro elastomer, a tetrafluoroethylene-perfluoro (methyl vinyl ether) copolymer etc. is used and it is used as a constituent which added the various compounding agents including the organic peroxide as a vulcanizing agent in fact to commercial elegance, for example, Daikin Industries product \*\*\*\*\* perfluoro, DUPONT-DE-NEMOURS Dow-Jones elastomer company product cull let, etc.

[0011] The laminating unification of between each class of the above configuration is carried out by the pressurization vulcanization performed a grade for about 2 - 10 minutes at about 180-200 degrees C.

[0012]

[Effect of the Invention] By this invention, since the laminating between a metal and a perfluoro elastomer is performed effectively, it is enabled to obtain the composite-sized seal parts which were excellent thermal resistance and chemical-resistant.

[0013]

[Example] Next, this invention is explained about an example.

[0014] On an example 1 phosphoric-acid zinc processing steel plate (SPCC) Gamma-methacryloxypropyl trimethoxy silane 27 weight section gamma-aminopropyl trimethoxysilane 3 \*\* Titanium tetrapod acetylacetonate 6 \*\* Distilled water 6 \*\* Ethanol 258 \*\* Methyl-ethyl-ketone fluororubber There [ after having applied the vulcanization adhesives which consist of 700 \*\* and making it air-dry for 30 minutes under a room temperature ] () [ Showa Denko and ] [ Du Pont product ] 100 weight section Viton GLT305 SRF carbon black 25 \*\* A sodium stearate 1 \*\* triallyl isocyanurate (Hitachi Chemical product TAIC) 3 \*\* Organic peroxide (Nippon Oil & Fats product par hexa 25B-40) The fluororubber constituent which is not vulcanized [ which consists of 3 \*\* ] is joined. further on it Perfluoro elastomer (Daikin Industries product 100 weight section die \*\*\*\*\*) MT carbon black 20 \*\* calcium hydroxide 5 \*\* Triallyl isocyanurate (TAIC) 3 \*\* organic peroxide (par hexa 25B-40) The perfluoro elastomer constituent which is not vulcanized [ which consists of 2 \*\* ] was joined, and pressurization vulcanization was performed for 6 minutes at 180 degrees C.

[0015] In example 2 example 1, the baking finish for 5 minutes was performed at 150 degrees C after an application of vulcanization adhesives, and air-drying.

[0016] In example 3 example 2, the vulcanization adhesives (loading company product \*\*\*\*\* AP-133) which make an amino silane and a vinyl silane a principal component as vulcanization adhesives were used.

[0017] In example 4 example 2, after using the solution made to melt the fluororubber constituent 100 weight section in the methyl-ethyl-ketone 750 weight section and applying it on a vulcanization adhesives layer, air-drying for 30 minutes was performed under the room temperature.

[0018] In each of these examples, the fluororubber layer was formed in thickness of about 0.5-1mm, and the perfluoro elastomer layer was formed in thickness of about 0.5-3 micrometers in thickness of about 1-1.5mm for the vulcanization adhesives layer, respectively.

[0019] A fluororubber constituent was not used in example of comparison 1 example 2.

[0020] A fluororubber constituent was not used in example of comparison 2 example 3.

[0021] While 90 degree friction test based on JIS K-6256 was performed and the bond strength and the rate of the rubber remaining area were measured about the perfluoro elastomer laminated-metal plate obtained in the above each example and example of a comparison, the sublation part (between an A-B:vulcanization adhesives layer, between fluororubber layers and an A-C:vulcanization adhesives layer, and a perfluoro elastomer layer) was observed visually. The obtained result is shown in the next table.

A table A bond strength The rubber remainder An example (N/mm) Rate of area (%) Sublation part An example 1 2.9 90 A-B \*\* 2 3.5 100 Nothing \*\* 3 3.1 95 A-B \*\* 43.4 100 Nothing Example 1 of a comparison 0 0 A-C Example 2 of a comparison 0 0 A-C

---

[Translation done.]

---

## CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The perfluoro elastomer laminated metal to which it comes to carry out the laminating of the perfluoro elastomer layer through the vulcanization adhesives layer and fluororubber layer which make a principal component the silane coupling agent made to form one by one on a metal.

[Claim 2] The manufacturing method of the perfluoro elastomer laminated metal characterized by joining a non-vulcanized fluororubber constituent and a non-vulcanized perfluoro elastomer constituent there one by one, and

carrying out pressurization vulcanization after applying the vulcanization adhesives which make a silane coupling agent a principal component and making it dry on a metal.

[Claim 3] The manufacturing method of the perfluoro elastomer laminated metal according to claim 2 by which a baking finish is carried out after drying vulcanization adhesives.

[Claim 4] The manufacturing method of the perfluoro elastomer laminated metal according to claim 2 to which a non-vulcanized fluororubber constituent is applied as a solution.

[Claim 5] The manufacturing method of the perfluoro elastomer laminated metal according to claim 2 or 4 whose fluororubber constituent is a fluororubber constituent in which peroxide vulcanization is possible.

---

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2000-272045  
(P2000-272045A)

(43) 公開日 平成12年10月3日(2000.10.3)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード*(参考)
B 3 2 B 15/06		B 3 2 B 15/06	Z 4 D 0 7 5
B 0 5 D 7/24	3 0 2	B 0 5 D 7/24	3 0 2 L 4 F 1 0 0
B 3 2 B 15/08	1 0 2	B 3 2 B 15/08	1 0 2 B 4 J 0 4 0
25/04		25/04	
31/00		31/00	

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 4 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平11-85801	(71) 出願人	000004385 エヌオーケー株式会社 東京都港区芝大門1丁目12番15号
(22) 出願日	平成11年3月29日(1999.3.29)	(72) 発明者	深瀬 清文 神奈川県藤沢市辻堂新町4-3-1 エヌ オーケー株式会社内
		(74) 代理人	100066005 弁理士 吉田 俊夫

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 パーフルオロエラストマー積層金属およびその製造法

(57) 【要約】

【課題】 層間接着性を改善せしめたパーフルオロエラストマー積層金属を提供する。

【解決手段】 金属上に順次形成させたシランカップリング剤を主成分とする加硫接着剤層およびフッ素ゴム層を介してパーフルオロエラストマー層を積層させたパーフルオロエラストマー積層金属。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 金属上に順次形成させたシランカップリング剤を主成分とする加硫接着剤層およびフッ素ゴム層を介してパーフルオロエラストマー層を積層させてなるパーフルオロエラストマー積層金属。

【請求項2】 金属上にシランカップリング剤を主成分とする加硫接着剤を塗布、乾燥させた後、そこに未加硫のフッ素ゴム組成物および未加硫のパーフルオロエラストマー組成物を順次接合させ、加圧加硫することを特徴とするパーフルオロエラストマー積層金属の製造法。

【請求項3】 加硫接着剤を乾燥させた後、焼付処理される請求項2記載のパーフルオロエラストマー積層金属の製造法。

【請求項4】 未加硫のフッ素ゴム組成物が溶液として塗布される請求項2記載のパーフルオロエラストマー積層金属の製造法。

【請求項5】 フッ素ゴム組成物がパーオキサイド加硫可能なフッ素ゴム組成物である請求項2または4記載のパーフルオロエラストマー積層金属の製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、パーフルオロエラストマー積層金属およびその製造法に関する。更に詳しくは、層間接着性を改善せしめたパーフルオロエラストマー積層金属およびその製造法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、高温環境下で使用される各種シール部品の成形材料としてはフッ素ゴムが使用されているが、自動車エンジンの高性能化などにより、更に高温環境下での使用に耐え得るシール部品が要求されるようになってきている。また、フッ素ゴムは、耐熱性や耐油性にはすぐれているものの、エーテル類、ケトン類等の有機溶媒に対する耐性に劣るため、それらをシールするための部品への適用が妨げられており、更にアルカリ、有機溶媒洗浄工程用ロールやコピー機、プリンタ用ロール等にも使用することができない。

【0003】こうしたフッ素ゴムの欠点を補うため、それに代ってパーフルオロエラストマーが用いられるようになってきているが、これはそれ自体がシール部品を形成するOリング等には多く用いられているものの、オイルシール、ロール等の金属と複合した部品には、その接着方法が確立されていないため、殆んど用いられていないのが実情である。また、パーフルオロエラストマー用の加硫接着剤というものも市販されてはいない。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、層間接着性を改善せしめたパーフルオロエラストマー積層金属を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】かかる本発明の目的は、

金属上に順次形成させたシランカップリング剤を主成分とする加硫接着剤層およびフッ素ゴム層を介してパーフルオロエラストマー層を積層させたパーフルオロエラストマー積層金属によって達成される。

【0006】

【発明の実施の形態】パーフルオロエラストマーが積層される金属としては、軟鋼、ステンレススチール、アルミニウム、アルミニウムダイキャスト等が用いられ、その形状は製品の種類により様々であり、例えばロールなどにあっては棒状体である。

【0007】これらの金属上には、まずシランカップリング剤を主成分とする加硫接着剤が塗布、室温下で乾燥、一般には風乾され、好ましくは更に約120〜200℃で約5〜10分間程度焼付処理される。シランカップリング剤としては、アミノシランおよびビニルシランを主成分とする市販の加硫接着剤、例えばロード社製品ケムロックAP-133、Y4310、607等を使用することによって使用することもできるが、好ましくはγ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシランを主成分とするものが用いられる。

【0008】アミノシランおよびビニルシランを主成分とする加硫接着剤が用いられる場合には、焼付処理された上で用いられることが好ましく、またγ-アミノプロピルトリアルコキシシランおよびビニルトリアルコキシシランに加えて、これらの縮合触媒として有効に作用し、硬化促進効果を発揮する有機金属化合物、例えば有機アルミニウム化合物、有機チタン化合物、有機ジルコニウム化合物等を添加して用いることも好ましい。更に、γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシランも、アミノシランやビニルシランと適宜組合せて用いられる。

【0009】これから形成された加硫接着剤上には、未加硫のフッ素ゴム組成物、一般にはパーオキサイド加硫可能なフッ素ゴム組成物が接合される。かかるフッ素ゴムとしては、市販品、例えばデュボン社製品バイトンGF、GLT、GFLTやダイキン製品ダイエルG801、G901等が用いられる。これらのフッ素ゴムには、加硫剤としての有機過酸化物を始め、必要な各種配合剤が配合されて用いられる。また、これらの各成分からなるフッ素ゴム組成物は、それに対して重量で約2〜5倍量のメチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等に溶解させた溶液としても用いることができる。未加硫のフッ素ゴム組成物層は、約10μm〜30mmのフッ素ゴム層を形成させるような量で用いられる。

【0010】未加硫のフッ素ゴム組成物の上には、更に未加硫のパーフルオロエラストマー組成物が接合される。パーフルオロエラストマーとしては、テトラフルオロエチレン-パーフルオロ（メチルビニルエーテル）共重合体等が用いられ、実際には市販品、例えばダイキン製品ダイエルパーフルオロ、デュボンダウエラストマー

社製品カルレット等に加硫剤としての有機過酸化物を始めとする各種配合剤を添加した組成物として用いられる。

【0011】以上の構成の各層間は、約180～200℃で約2～10分間程度行われる加圧加硫によって、積層一体化される。

【0012】

【発明の効果】本発明により、金属とパーフルオロエラ

γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン	27重量部
γ-アミノプロピルトリメトキシシラン	3 "
チタンテトラアセチルアセトネート	6 "
蒸留水	6 "
エタノール	258 "
メチルエチルケトン	700 "

よりなる加硫接着剤を塗布し、室温下で30分間風乾させた後、そこに

フッ素ゴム(昭和電工・デュポン社製品 バイトンGLT305)	100重量部
-----------------------------------	--------

SRFカーボンブラック	25 "
ステアリン酸ナトリウム	1 "
トリアリルイソシアヌレート(日立化成製品TAIC)	3 "
有機過酸化物(日本油脂製品パーヘキサ25B-40)	3 "

よりなる未加硫のフッ素ゴム組成物を接合させ、更にその上に

パーフルオロエラストマー(ダイキン製品 ダイエルパーフロ)	100重量部
----------------------------------	--------

MTカーボンブラック	20 "
水酸化カルシウム	5 "
トリアリルイソシアヌレート(TAIC)	3 "
有機過酸化物(パーヘキサ25B-40)	2 "

よりなる未加硫のパーフルオロエラストマー組成物を接合させ、180℃で6分間加圧加硫を行った。

【0015】実施例2

実施例1において、加硫接着剤の塗布、風乾後、150℃で5分間の焼付処理が行われた。

【0016】実施例3

実施例2において、加硫接着剤として、アミノシランおよびビニルシランを主成分とする加硫接着剤(ロード社製品ケムロックAP-133)が用いられた。

【0017】実施例4

実施例2において、フッ素ゴム組成物100重量部をメチルエチルケトン750重量部に溶解させた溶液が用いられ、それを加硫接着剤層上に塗布した後、室温下で30分間の風乾が行われた。

【0018】これらの各実施例において、加硫接着剤層は約0.5～3mmの厚さに、フッ素ゴム層は約0.5～1mmの

ストマーとの間の積層が有効に行われるので、耐熱性および耐薬品性にすぐれた複合化シール部品を得ることを可能とする。

【0013】

【実施例】次に、実施例について本発明を説明する。

【0014】実施例1

リン酸亜鉛処理鋼板(SPCC)上に、

厚さに、またパーフルオロエラストマー層は約1～1.5mmの厚さにそれぞれ形成された。

【0019】比較例1

実施例2において、フッ素ゴム組成物が用いられなかった。

【0020】比較例2

実施例3において、フッ素ゴム組成物が用いられなかった。

【0021】以上の各実施例および比較例で得られたパーフルオロエラストマー積層金属板について、JIS K-6256に準拠した90°剥離試験を行ない、接着強度およびゴム残り面積率を測定すると共に、剥離箇所(A-B:加硫接着剤層とフッ素ゴム層間、A-C:加硫接着剤層とパーフルオロエラストマー層間)を目視で観察した。得られた結果は、次の表に示される。

表

例	接着強度 (N/mm)	ゴム残り 面積率(%)	剥離箇所
実施例1	2.9	90	A-B
" 2	3.5	100	なし
" 3	3.1	95	A-B

” 4	3.4	100	なし
比較例 1	0	0	A-C
比較例 2	0	0	A-C

---

フロントページの続き

(51)Int. Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	ターム(参考)
C 0 9 J 183/07		C 0 9 J 183/07	
183/08		183/08	

F ターム(参考) 4D075 AC43 AE03 CA13 DA06 DB02  
DC12 EA05 EA35 EB16 EB42  
EB45 EC45  
4F100 AA18H AA37H AB01A AB03  
AH02 AH02H AH03 AH06B  
AH08H AK17C AK17D AL09D  
AN02C BA04 BA07 BA10A  
BA10D CA02 CA19 CA23  
CB02B EG001 EH032 EH461  
EJ062 EJ172 EJ421 EJ422  
EJ861 GB32 JB01 JJ03  
JK06 JL11B  
4J040 EK071 EK081 EK091 HD30  
HD36 LA07 MA02 MA03 MA10  
MA12 PA30 PA33